



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 31 735 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 31 735.2  
㉒ Anmeldetag: 15. 7. 1998  
㉔ Offenlegungstag: 20. 1. 2000

⑥ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 55/02**  
C 08 J 5/00  
C 08 K 5/23  
C 08 K 3/30  
C 08 F 4/40  
// (C08L 55/02,69:00)  
C08L 67:00,77:00

**DE 198 31 735 A 1**

㉑ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:  
Eichenauer, Herbert, Dr., 41539 Dormagen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Thermoplastische Formmassen auf Basis hochwirksamer Propfkautschukkomponenten
- ⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ, enthaltend hochwirksame Propfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.

**DE 198 31 735 A 1**

6489379

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend hochwirksame Pffropfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.

Formmassen vom ABS-Typ sind Zweiphasenkunststoffe aus

- I) einem thermoplastischen Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, in dem das Styrol ganz oder teilweise durch  $\alpha$ -Methylstyrol oder Methylmethacrylat ersetzt werden kann; dieses Copolymerisat, auch als SAN-Harz oder Matrix-Harz bezeichnet, bildet die äußere Phase;
- II) mindestens einem Pffropfpolymerisat, welches hergestellt worden ist durch Pffropfreaktion eines oder mehrerer der unter I genannten Monomeren auf Butadien - Homo - oder -Copolymerisat ("Pffropfgrundlage"). Dieses Pffropfpolymerisat ("Elastomerphase" oder "Pffropfkautschuk") bildet die disperse Phase im Matrixharz.

- Bei gleicher Matrix wird die Zähigkeit einer ABS-Formmasse im wesentlichen durch den Pffropfkautschuk bestimmt. Die mit üblichen ABS-Formmassen erreichbare Zähigkeit reicht jedoch für stark beanspruchte Formteile noch nicht immer mit der notwendigen Sicherheit aus, insbesondere dann, wenn auch sehr hohe Zähigkeiten bei tiefer Temperatur gefordert werden oder aber werden diese Anforderungen nur auf Kosten anderer ebenfalls benötigter Eigenschaften wie z. B. Härte oder Verarbeitungsverhalten erzielt.

- Es besteht daher Bedarf an Pffropfkautschuken, auf deren Basis sich ABS-Formmassen mit sehr hohen Zähigkeitswerten bei Raumtemperatur und bei tiefer Temperatur herstellen lassen, ohne daß sich die übrigen Eigenschaften, insbesondere Härte und Verarbeitbarkeit, verschlechtern.

Außerdem sollten sich diese Pffropfkautschuke auch auf Basis feinerteiliger Kautschukgrundlagen herstellen lassen, damit bei Bedarf auch Formteile mit hohem Oberflächenglanz erhalten werden können.

- Es wurde nun gefunden, daß Formmassen vom ABS-Typ mit ausgezeichneten Zähigkeiten bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur ohne gravierende Einbußen bei den sonstigen Eigenschaften erhalten werden, wenn die Herstellung des eingesetzten Pffropfkautschuks unter Verwendung spezieller Kombinationen von Initiatorsystemen und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erfolgt.

- Die Herstellung von Pffropfkautschuken unter Verwendung verschiedener Initiatorsysteme ist bekannt. So beschreiben zahlreiche Schriften wie z. B. auch die EP-A 154 244 die Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator. Schriften wie z. B. die EP-A 745 623 (siehe auch dort zitierte Literatur) beschreiben die Verwendung von speziellen Redox-Systemen oder von Azoinitiatoren. Derartige Initiatorsysteme führen zwar zu Pffropfpolymerisaten, die in thermoplastischen Formmassen zu guten Eigenschaften bei speziellen Anforderungen führen, gute Zähigkeitswerte bei hohen und tiefen Temperaturen unter Erhalt der sonstigen Eigenschaften werden jedoch nicht im ausreichenden Maße erreicht.

- Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend

- A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harzbildenden Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol oder Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch  $\alpha$ -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von in Latexform vorliegendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur  $\leq 0^\circ\text{C}$  unter Verwendung einer Initiator Kombination aus einem Redox-initiatorsystem und einer Persulfatverbindung erhaltenes elastisch-thermoplastisches Pffropfpolymerisat und
- B) mindestens ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch  $\alpha$ -Methylstyrol oder Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann,

- dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Pffropfpolymerisats A) durch Zulauf der Monomeren zum Kautschuk-latex erfolgt, zu Beginn der Pffropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiator Komponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% (jeweils bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt werden, nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt und die Polymerisation zu Ende geführt wird.

- Als Kautschuke zur Herstellung der erfindungsgemäßen elastisch-thermoplastischen Pffropfpolymerisate eignen sich im Prinzip alle in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter  $0^\circ\text{C}$ .

Verwendet werden können z. B.

- Dienkautschuke, d. h. Homopolymerisate von konjugierten Dienen mit 4 bis 8 C-Atomen wie Butadien, Isopren, Chloropren oder deren Copolymerisate mit bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-% eines Vinylmonomeren, z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Halogenstyrole,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylstyrole,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylacrylate,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylmethacrylate, Alkylenglykoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol;
- Acrylatkautschuke, d. h. Homo- und Copolymerisate von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylacrylaten, z. B. Homopolymerisate von Ethylacrylat, Butylacrylat oder Copolymerisate mit bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Mono-Vinylmonomeren, z. B. Styrol, Acrylnitril, Vinylbutylether, Acrylsäure(ester), Methacrylsäure(ester), Vinylsulfonsäure. Bevorzugt werden solche Acrylatkautschukhomo- bzw. -copolymerisate eingesetzt, die 0,01 bis 8 Gew.-% Divinyl- oder Polyvinylverbindungen und/oder N-Methylolacrylamid bzw. N-Methylolmethacrylamid oder sonstige Verbindungen enthalten, die als Vernetzer wirken, z. B. Divinylbenzol, Triallylcyanurat.

Bevorzugt sind Polybutadienkautschuke, SBR-Kautschuke mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol und Acrylatkautschuke, besonders solche, die eine Kern-Schalen-Struktur aufweisen, z. B. wie in DE-OS 30 06 804 beschrieben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate kommen Latices mit mittleren Teilchendurchmessern  $d_{50}$  von 0,05 bis 2,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,08 bis 1,0  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , in Betracht. Die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuke können in weiten Grenzen variiert werden, vorzugsweise liegen sie zwischen 30 und 95 Gew.-% (Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart)).

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen von Kautschuklatices mit

- a) mittleren Teilchendurchmessern  $d_{50} \leq 320$  nm, vorzugsweise 260 bis 310 nm, und Gelgehalten  $\leq 70$  Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% und
- b) mittleren Teilchendurchmessern  $d_{50} \geq 370$  nm, vorzugsweise 380 bis 450 nm, und Gelgehalten  $\geq 70$  Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 90. Gew.-%.

Dabei hat der Kautschuklatex (a) vorzugsweise eine Breite der Teilchengrößenverteilung von 30 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 40 bis 80 nm, der Kautschuklatex (b) von 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 100 bis 400 nm (jeweils gemessen als  $d_{90}$ - $d_{10}$ -Wert aus der integralen Teilchengrößenverteilung).

Die Mischungen enthalten die Kautschuklatices (a) und (b) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90, besonders bevorzugt 60 : 40 bis 30 : 70 (jeweils bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices).

Die mittleren Teilchendurchmesser werden mittels Ultrazentrifuge (vgl. W. Scholtan, H. Lange: Kolloid-Z. u Z. Polymere 250, S. 782-796 (1972) bestimmt.

Die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Die verwendeten Kautschuklatices können durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, die erforderlichen Reaktionsbedingungen, Hilfsstoffe und Arbeitstechniken sind grundsätzlich bekannt.

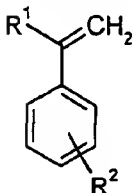
Es ist auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiliges Kautschukpolymerisat herzustellen und es anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchengröße zu agglomerieren. Einschlägige Techniken sind beschrieben (vgl. EP-PS 0 029 613; EP-PS 0 007 810; DD-PS 1 44 415; DE-AS 12 33 131; DE-AS 12 58 076; DE-OS 21 01 650; US-PS 1 379 391).

Ebenfalls kann nach der sogenannten Saatpolymerisationstechnik gearbeitet werden, bei der zunächst z. B. ein feinteiliges Butadienpolymerisat hergestellt und dann durch Weiterumsatz mit Butadien enthaltenden Monomeren zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird.

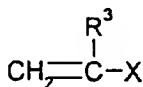
Als Emulgatoren können die üblichen anionischen Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren (z. B. Ölsäure, Stearinsäure) sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäure verwendet werden, vorzugsweise werden Emulgatoren mit Carboxylgruppe (z. B. Salze von  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ -Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

Prinzipiell kann man Kautschukpolymerisatlatices auch herstellen durch Emulgieren von fertigen Kautschukpolymerisaten in wäßrigen Medien (vgl. japanische Patentanmeldung 55 125 102).

Als Pfropfmonomere, die in Gegenwart der in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerisate polymerisiert werden, sind praktisch alle Verbindungen geeignet, die in Emulsion zu thermoplastischen Harzen polymerisiert werden können, z. B. Vinylaromaten der Formel (I) oder Verbindungen der Formel (H) bzw. deren Gemische,



(I)



(II)

in welchen

$\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl,

$\text{R}^2$  Wasserstoff Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in ortho-, meta- oder para-Stellung,

$\text{R}^3$  Wasserstoff oder Methyl und

$\text{X}$  CN,  $\text{R}^4\text{OOC}$  oder  $\text{R}^5\text{R}^6\text{NOC}$  darstellt,

worin

$\text{R}^4$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

und

$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol und Vinyltoluol. Verbindungen der Formel (H) sind Acrylnitril und Methylmethacrylat. Weitere prinzipiell geeignete Monomere sind z. B. Vinylacetat und N-Phenylmaleinimid.

Bevorzugte Monomere sind Mischungen aus Styrol und Acrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril, aus Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat sowie Kombinationen dieser Monomerenmischungen mit N-Phenylmaleinimid.

- Bevorzugte erfindungsgemäße Pffropfpolymerisate A) sind solche, die durch Pffropfpolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90 : 10 bis 50 : 50, vorzugsweise 80 : 20 bis 65 : 35 (wobei Styrol ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch  $\alpha$ -Methylstyrol oder Methylmethacrylat) in Gegenwart von solchen Mengen Kautschuk, vorzugsweise Polybutadien, erhalten werden, daß Pffropfpolymerisate mit Kautschukgehalten von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% resultieren.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Pffropfpolymerisate A) erfolgt dabei so, daß zu Beginn der Pffropfreaktion dem Kautschuklatex bzw. dem Kautschuklatexgemisch ein Redoxinitiatorsystem zugesetzt wird.

- Geeignete Redoxinitiatorsysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium vorzugsweise zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sind.

Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise Di-tert.butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. Prinzipiell kann auch  $H_2O_2$  verwendet werden.

- Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen, z. B. Salze von Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyacetone, Zucker (z. B. Glucose oder Dextrose), Eisen(II)-salze wie z. B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salze wie z. B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salze wie Titan(III)-sulfat.

- Bevorzugte Reduktionsmittel sind wasserlösliche Verbindungen wie z. B. Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit C).

Die Einsatzmengen an Oxidationsmittel betragen 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,2 Gew.-%. Reduktionsmittel werden in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt (jeweils bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren).

- Anschließend werden die Pffropfmonomeren zudosiert und nach Erreichen einer Zugabemenge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) wird mindestens eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die ab dem Startpunkt der Persulfatverbindungszugabe) zudosierten Monomeren zugesetzt.

Geeignete Persulfatverbindungen sind z. B. Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, bevorzugte Persulfatverbindung ist Kaliumperoxodisulfat.

- Üblicherweise werden sowohl die Redoxinitiatorkomponenten als auch die Persulfatverbindung in Form wäßriger Lösungen, wäßriger Emulsionen, wäßriger Suspensionen oder sonstiger wäßriger Dispersionen eingesetzt. Danach werden die restlichen Monomeren zudosiert und zu Ende polymerisiert.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Pffropfkautschuken durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung, wobei man

- i) die Pffropfmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,
- ii) zu Beginn der Pffropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt,
- iii) nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 90 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt und
- iv) die Polymerisationsreaktion zu Ende führt.

- Die Reaktionstemperatur bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Pffropfkautschuke A) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie ist 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C; ganz besonders bevorzugt unterscheidet sich die Temperatur zu Beginn der Monomerendosierung von der Temperatur am Ende der Monomerendosierung um maximal 20°C, vorzugsweise maximal 10°C und besonders bevorzugt maximal 5°C.

Zusätzlich können bei der Pffropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge).

- Eine erfindungsgemäß bevorzugte Verfahrensweise ist der Zusatz von Molekulargewichtsreglern nur in dem Reaktionsabschnitt nach Zugabe der Persulfatverbindung und die Vermeidung jeglichen Reglerzusatzes im Reaktionsabschnitt vor der Zugabe der Persulfatverbindung.

Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol, Terpinolen sowie Mischungskombinationen aus diesen Verbindungen.

- Als Emulgator bei der Pffropfpolymerisationsreaktion können die obengenannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die Aufarbeitung des Pffropfkautschuklatex A) erfolgt durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder durch Zusatz von Salzen und/oder Säuren, Waschen der Fällprodukte und Trocknung des Pulvers.

- Als Vinylharze B) werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 50 : 50 eingesetzt, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat ersetzt sein kann; gegebenenfalls kann anteilmäßig bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf Vinylharz) eines weiteren Monomeren aus der Reihe Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, N-(Cyclo)-Alkylmaleinimid, N-(Alkyl)-Phenylmaleinimid mitverwendet werden.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ ) dieser Harze lassen sich in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise

liegen sie zwischen ca. 40 000 und 200 000, besonders bevorzugt zwischen 50 000 und 150 000.

Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in der DE-AS 24 20 358 und der DE-AS 2 724 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation sowie durch Suspensionspolymerisation hergestellte Harze haben sich besonders bewährt.

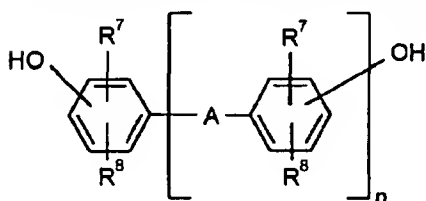
Der Anteil des elastisch-thermoplastischen Pfropfpolymerisats (A) an den erfindungsgemäßen Formmassen läßt sich in weiten Grenzen variieren; vorzugsweise beträgt er 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%.

Den erfindungsgemäßen Formmassen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z. B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer, Antistatika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoff (Glasfasern, Kohlefasern etc.) und Farbstoffe.

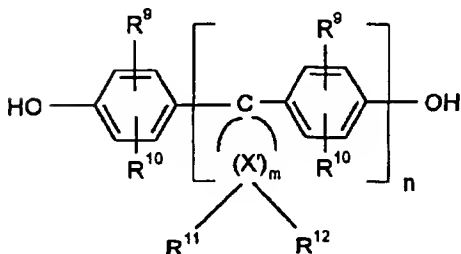
Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfaßt z. B. Spritzgußverarbeitung, Plattenextrusion mit gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen oder Kalanderverarbeitung.

Die erfindungsgemäßen Formmassen vom ABS-Typ können mit anderen Polymeren vermischt werden. Geeignete Blendpartner sind beispielsweise ausgewählt aus mindestens einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide.

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyestercarbonate sind bekannt (vgl. z. B. DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396, DE-OS 30 77 934), z. B. herstellbar durch Umsetzung von Diphenolen der Formeln (III) und (IV)



(III)



(IV)

worin

A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cydoalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -CO- ist, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

n 0 oder 1 ist,

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander

Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten und

X' Kohlenstoff bedeutet,

mit Kohlen säurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, durch Phasengrenzflächen-Polykondensation oder mit Phosgen durch Polykondensation in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren), wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Diphenole der Formeln (III) und (IV) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-tetramethylcyclohexan oder I, 1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, bevorzugtes Phenol der Formel (IV) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind z. B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)phenol gemäß DE-OS 28 42 005, Monoalkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Al-

kylsubstituenten gemäß DE-OS 35 06 472, wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die erforderliche Menge an Kettenabbrechern ist im allgemeinen 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diphenole (I) und (II).

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyesterarbonate können linear oder verzweigt sein; verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten.

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyesterarbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor, enthalten; vorzugsweise sind sie halogenfrei.

Sie haben mittlere Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ , Gewichtsmittel) bestimmt z. B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d. h., Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff; Carl Hanser Verlag, München 1973).

In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Dirole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Dirole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 647, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.

Die vorzugsweise geeigneten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7–12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie  $\epsilon$ -Aminocapronsäure,  $\omega$ -Aminoundecansäure oder  $\omega$ -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und  $\epsilon$ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin.

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der stellungsisomeren Diaminodicyclo-

hexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren

1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren

0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30% durch Terephthalsäure ersetzt sein. 5

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

Falls zusätzlich mindestens ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide verwendet wird, beträgt dessen Menge bis zu 500 Gew.-Teile, vorzugsweise bis zu 400 Gew.-Teile und besonders bevorzugt bis zu 300 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B). 10

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiele

15

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines Polybutadienlatexgemisches (50% mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 421 nm und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% und 50% mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 276 nm und einem Gelgehalt von 47 Gew.-%, beide hergestellt durch radikalische Polymerisation) werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 63°C erwärmt wird. Danach werden unter Rühren zunächst 0,045 Gew.-Teile Natriumascorbat (in Form einer wäßrigen Lösung) und danach 0,135 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid zugesetzt. 20

Anschließend werden innerhalb 2 h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,06 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert. 25

Danach werden 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben und anschließend werden innerhalb 2 h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,06 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

Parallel zu den Monomeren wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über 4 Stunden zudosiert. 30

Nach einer 4-stündigen Nachreaktionszeit wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäuregemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet. 35

40 Gew.-Teile dieses Pfropfpolymerisats werden mit 60 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril-Copolymerharzes (72 : 28,  $M_w \approx 115\,000$ ,  $M_w/M_n - 1 \leq 2$ ),

2 Gew.-Teilen Ethylendiaminbisstearylamid und 0,1 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenknetter vermischt und anschließend zu Prüfkörpern verarbeitet. 40

#### Folgende Daten wurden ermittelt

40

Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur ( $a_k^{RT}$ ) und bei -40°C ( $a_k^{-40^\circ C}$ ) nach ISO 180/1A (Einheit: kJ/m<sup>2</sup>),

Kugeldruckhärte ( $H_c$ ) nach DIN 53 456 (Einheit: N/mm<sup>2</sup>),

die Beurteilung der thermoplastischen Fließfähigkeit erfolgte durch Messung des notwendigen Fülldruckes bei 240°C (Einheit: bar) (siehe F. Johannaber, Kunststoffe 74 (1984), 1, Seiten 2-5), 45

der Rohton (Farbe im nichteingefärbten Zustand) wurde visuell nach den Abstufungen

++ sehr hell

+ hell

o mittel

- dunkel

— sehr dunkel

beurteilt. 50

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

55

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei nur nach dem Zusatz von Kaliumperoxodisulfat tert.-Dodecylmercaptan in einer Menge von 0,12 Gew.-Teilen zusammen mit den Monomeren zudosiert wird. 60

#### Beispiel 3 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei anstelle der Zugabe von Natriumascorbat und tert.-Butylhydroperoxid nach dem Erwärmen des Kautschuklatexgemisches 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben werden. 65

#### Beispiel 4 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei nach dem Erwärmen des Kautschuklatexgemisches anstelle der Zugabe von Natriu-

# DE 198 31 735 A 1

mascorbat und tert.-Butylhydroperoxid 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben werden und nach 2-stündiger Monomerendosierung anstelle des Kaliumperoxodisulfatzusatzes 0,045 Gew.-Teile Natriumascorbat (wäßrige Lösung) und 0,135 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid zugegeben werden.

## Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 421 nm und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% eingestellt und danach auf 63°C erwärmt. Danach erfolgt die Pfropfreaktion analog zur Beschreibung in Beispiel 1.

## Beispiel 6 (Vergleich)

Beispiel 5 wird wiederholt, wobei die in Beispiel 3 beschriebene Vorgehensweise angewandt wird.

## Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

50 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch chemische Agglomeration aus einem Basislatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 98 nm erhaltenen Kautschuklatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 276 nm und einem Gelgehalt von 93 Gew.-% werden durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 25 Gew.-% eingestellt und danach auf 58°C erwärmt. Danach werden unter Rühren zunächst 0,2 Gew.-Teile Dextrose und 0,004 Gew.-Teile Eisen(II)sulfat (jeweils in Form einer wäßrigen Lösung) und danach 0,125 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid (in Form einer wäßrigen Emulsion) zugesetzt.

Anschließend werden innerhalb 1,5 h 30 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 70 Gew.-% Styrol und 30 Gew.-% Acrylnitril und 0,27 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

Danach werden 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben und anschließend werden innerhalb 1,5 h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 70 Gew.-% Styrol und 30 Gew.-% Acrylnitril und 0,28 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

Nach einer 3-stündigen Nachreaktionszeit wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1,5 Gew.-Teilen eines Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat-Lösung koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet.

40 Gew.-Teile dieses Pfropfpolymerisats werden mit 60 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril-Copolymerbarzes ( $72 : 28$ ,  $\bar{M}_w \approx 138\ 000$ ),

1 Gew.-Teil Pentaerythrittrastearat und 0,15 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenknetter vermischt und anschließend zu Prüfkörpern verarbeitet.

## Beispiel 8 (Vergleich)

Beispiel 7 wird wiederholt, wobei eine Vorgehensweise analog Beispiel 3 angewandt wird.

Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Prüfwerten ist ersichtlich, daß nur die erfindungsgemäßen Formmassen eine Steigerung der Zähigkeitswerte ohne negative Beeinflussung von Härte und Verarbeitbarkeit zeigen.

Außerdem werden sehr gute Rohton-Werte erzielt.

Tabelle 1

Prüfdaten der untersuchten Formmassen

Beispiel	$a_k^{RT}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$a_k^{-40^\circ C}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$H_c$ (N/mm <sup>2</sup> )	Fülldruck (bar)	Rohton
1	44	30	82	174	+
2	46	30	83	166	++
3 (Vergleich)	38	26	82	159	-
4 (Vergleich)	38	28	81	170	o
5	48	30	82	175	++
6 (Vergleich)	43	26	83	168	-
7	36	14	93	210	+
8 (Vergleich)	28	10	93	205	-



1. Thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend
  - A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harzbildenden Vinylmonomeren in Gegenwart von in Latexform vorliegendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur  $\leq 0^{\circ}\text{C}$  unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung erhaltenes elastisch-thermoplastisches Pfröpppolymerisat und
  - B) mindestens ein Copolymerisat aufgebaut aus Styrol und Acrylnitril und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Herstellung des Pfröpppolymerisats A) durch Zulauf der Monomeren zum Kautschuklatex erfolgt, zu Beginn der Pfröpppolymerisationsreaktion die Redoxinitiator-komponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt werden, nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 90 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt und die Polymerisation zu Ende geführt wird.
2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) in Mengen von 10 bis 80 Gew.-% enthalten ist.
3. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kautschuk ein Gemisch aus mindestens zwei Kautschuklatexen mit
  - a) einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50} \leq 320$  nm und einem Gelgehalt  $\leq 70$  Gew.-% und
  - b) einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50} \geq 370$  nm und einem Gelgehalt  $\geq 70$  Gew.-% eingesetzt wird.
4. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elastisch-thermoplastische Pfröpppolymerisat A) einen Kautschukgehalt von 20 bis 80 Gew.-% hat.
5. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als harzbildende Monomere bei der Herstellung des Pfröpppolymerisats A) Styrol und Acrylnitril eingesetzt werden.
6. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Pfröpppolymerisats A) die Polymerisation vor Zugabe der Persulfatverbindung ohne Zugabe von Molekulargewichtsregler erfolgt und die Polymerisation nach Zugabe der Persulfatverbindung unter Zugabe von Molekulargewichtsregler erfolgt.
7. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem zur Herstellung des Pfröpppolymerisats A) ausgewählt wird aus Cumolhydroperoxid und/oder tert.-Butylhydroperoxid als oxidierende Komponente und Dextrose und/oder Ascorbinsäure bzw. Ascorbinsäuresalz und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat als reduzierende Komponenten.
8. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Persulfatverbindung zur Herstellung des Pfröpppolymerisats A) Kaliumperoxodisulfat verwendet wird.
9. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat B) aufgebaut ist aus Monomeren ausgewählt aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid oder Mischungen daraus.
10. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester-carbonate, Polyester und Polyamide.
11. Verfahren zur Herstellung von kautschukhaltigen Pfröpppolymerisaten durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - i) die Pfröppmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,
  - ii) zu Beginn der Pfröpppolymerisationsreaktion die Redoxinitiator-komponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt
  - iii) nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 90 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt und
  - iv) die Polymerisationsreaktion zu Ende führt.
12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Formteilen.
13. Formteile, hergestellt aus thermoplastischen Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 10.

- Leerseite -